

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-242465

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
C 04 B 35/195				
B 01 D 39/20		D		
53/86	ZAB			
		C 04 B 35/ 16	A	
		B 01 D 53/ 36	ZAB C	
		審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 9 頁) 最終頁に統く		

(21)出願番号 特願平6-35725

(22)出願日 平成6年(1994)3月7日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 小谷 亘

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(72)発明者 小野 芳朗

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(72)発明者 熊澤 和彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

(74)代理人 弁理士 服部 雅紀

(54)【発明の名称】 コージェライトハニカムセラミックスおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 自動車排気ガス触媒担体やディーゼルエンジン用微粒子捕集フィルタなどに用いるのに好適な、低熱膨張で耐熱衝撃性に優れたコージェライトハニカムセラミックスおよびその製造方法を提供する。

【構成】 結晶相の主成分がコージェライト相であるコージェライトハニカムセラミックスである。その化学組成において、鉄分を  $Fe_2O_3$  換算として、 $[Fe_2O_3 \text{ 重量\%} / (MgO \text{ 重量\%} + Fe_2O_3 \text{ 重量\%})] \times 100$  の値は 2~10 の範囲にある。ハニカムセラミックスの流路方向の 40~800°C の熱膨張係数は  $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  よりも小さくする。この鉄分を含むハニカムセラミックスは、原料として鉄分を含むタルクを使用することにより得られる。このハニカムセラミックスは、原料をハニカム形状に押出成形し、乾燥、焼成した後、酸溶液中に浸漬させることにより熱膨張係数を低下させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶相の主成分がコージェライト相からなり、その化学組成において、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%} / (\text{MgO重量\%} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%})] \times 100$ の値が2~10であり、その流路方向の熱膨張係数が40~800°Cで $0.5 \times 10^{-6} / \text{^\circ C}$ 以下であることを特徴とするコージェライトハニカムセラミックス。

【請求項2】 請求項1記載のコージェライトハニカムセラミックスの化学組成において、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%} / (\text{MgO重量\%} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%})] \times 100$ の値が3~7であることを特徴とするコージェライトハニカムセラミックス。

【請求項3】 請求項1記載のコージェライトハニカムセラミックスにおいて、その気孔率が45%以上であり、その流路方向の熱膨張係数が40~800°Cで $0.3 \times 10^{-6} / \text{^\circ C}$ 以下であることを特徴とするコージェライトハニカムセラミックス。

【請求項4】 コージェライト化原料であるタルク、アルミナ、シリカなどに成形助剤および界面活性剤を加えてバッチとしハニカム形状に押出成形した後、乾燥し、1350~1450°Cにて焼成した構造体であり、上記タルク中の化学組成は、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%} / (\text{MgO重量\%} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%})] \times 100$ の値が1~10であることを特徴とするコージェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【請求項5】 請求項4記載のタルクの化学組成において、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%} / (\text{MgO重量\%} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%})] \times 100$ の値が3~7であることを特徴とするコージェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【請求項6】 結晶相の主成分がコージェライト相からなり、その化学組成において、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%} / (\text{MgO重量\%} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%})] \times 100$ の値が2~10であるコージェライトハニカムセラミックスにおいて、その構造体を酸溶液中に浸漬させることを特徴とするコージェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【請求項7】 請求項6記載のコージェライトハニカムセラミックスにおいてその構造体の酸溶液処理後の重量減少率が0.5~2.0%の範囲であることを特徴とするコージェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の酸溶液において、硝酸溶液を使用することを特徴とするコージェライトハニカムセラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コージェライトハニカムセラミックス、特に自動車排気ガス触媒担体やディーゼルエンジン用微粒子捕集フィルタに用いられる、低熱

膨張で耐熱衝撃性に優れたコージェライトハニカムセラミックスおよびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 コージェライトハニカムセラミックスは耐熱性に優れ、自動車用排気ガス触媒担体やディーゼルエンジン用微粒子捕集フィルタとして使用されている。このような用途では耐熱性に加え、高い耐熱衝撃性が要求される。耐熱衝撃性が低いと、急熱、急冷、およびコージェライトハニカムセラミックス内の温度差などによりクラック発生などの問題が引き起こされ、コージェライトハニカムセラミックスの寿命を短縮することになる。耐熱衝撃性をより高いレベルにするためにはコージェライトハニカムセラミックスをできるだけ低熱膨張化することが必要であり、これまで熱膨張率を低くする試みが種々繰り返されている。

【0003】 特開昭64-3067号公報には、耐熱衝撃性を向上させるためにコージェライト化原料（タルク、アルミナ、シリカ）の原料粒度を制御することにより熱膨張率を低くする方法が開示されている。しかし、この方法では耐熱衝撃性を維持するために気孔率を30~42%の範囲に限定しており、特にディーゼルエンジン用微粒子捕集フィルタとして用いるには不適当である。

【0004】 また、特開昭49-129704号公報には、コージェライトセラミックスの耐熱衝撃性を向上させるために、物体を酸溶液に接触させる方法が開示されている。しかし、酸溶液により処理されたコージェライトセラミックスは熱膨張係数が低下し一時的に耐熱衝撃性は改善されるが、ディーゼルエンジン用微粒子捕集フィルタのように高温で使用されるコージェライトセラミックスにおいては、長時間の使用によって熱膨張係数が酸溶液処理前の状態に戻り、耐熱衝撃性の改善の効果が消滅してしまうという問題がある。

【0005】 従来、熱膨張係数を低くするためには、コージェライトハニカムセラミックスを製造する上で、原料中の不純物はできるだけ少なくする方が良好であると言われている。例えば、コージェライト化原料中に存在する $\text{CaO}$ の含有量が増加するとハニカムセラミックスの熱膨張係数は高くなる。また、鉄分等についても同様にセラミックスには混入が好ましくないと一般的に言われている。これは、鉄分はコージェライト化原料であるタルクに不純鉱物として混入している緑泥石（クロライト）に固溶するが多く、この鉄を固溶した緑泥石結晶は焼成によりガラス相を作るなどしてコージェライトの熱膨張係数を高くする原因となるためである。特開昭61-178038号公報にはコージェライトハニカムセラミックスに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等を配合し、熱膨張係数を $1.6 \times 10^{-6} / \text{^\circ C}$ 以下に保ちながら担体に着色する燃焼機器浄化触媒用担体が開示されているが、ここでの $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の使用は担体に着色することが目的であり、ま

た熱膨張係数の値も高く耐熱衝撃性に悪い影響を与えるものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが本発明者らは、鉄分を通常より多く含有させたコーチェライトハニカムセラミックスを作製し酸溶液による処理を行ったところ、高温で長時間使用しても耐熱衝撃性を高い状態に保つことができるという、熱膨張係数の熱に対する安定性に優れた素地を見出した。

【0007】本発明の目的は、コーチェライトハニカムセラミックス用の素地を改良することによって、酸溶液処理後に高温で長時間使用しても熱膨張係数が上昇することが少なく、高い耐熱衝撃性を保つことが可能なコーチェライトハニカムセラミックスおよびその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のコーチェライトハニカムセラミックスは、結晶相の主成分がコーチェライト相からなり、その化学組成において、鉄分を  $Fe_2O_3$  換算として、 $[Fe_2O_3 \text{ 重量\%} / (MgO \text{ 重量\%} + Fe_2O_3 \text{ 重量\%})] \times 100$  の値（この値を以下M値とする）が2～10であり、その流路方向の熱膨張係数が40～800°Cで $0.5 \times 10^{-6} / \text{°C}$ 以下である。熱膨張係数がこの値を超えると、熱衝撃によりクラック発生などの問題が起こり、コーチェライトハニカムセラミックスの寿命が短縮する。コーチェライト相に上記の範囲内で鉄分を導入することにより、酸溶液中に浸漬させた後高温下で使用しても熱膨張係数を低いまま保つことができる。

【0009】また、上記のコーチェライトハニカムセラミックスは、その化学組成においてM値が3～7であるとさらに好ましい。また、上記のコーチェライトハニカムセラミックスは、その気孔率が45%以上、その流路方向の熱膨張係数が40～800°Cで $0.3 \times 10^{-6} / \text{°C}$ 以下であることがさらに好ましい。気孔率が45%未満になると、特にディーゼルエンジン用微粒子捕集フィルタとして使用する場合、圧力損失が大きくなるため実用的ではない。

【0010】上記本発明のコーチェライトハニカムセラミックスは、コーチェライト化原料であるタルク、アルミナ、シリカなどに成形助剤および界面活性剤を加えてパッチとしハニカム形状に押出成形した後、乾燥し、1350～1450°Cにて焼成して製造し、上記タルク中の化学組成は、鉄分を  $Fe_2O_3$  換算として、 $[Fe_2O_3 \text{ 重量\%} / (MgO \text{ 重量\%} + Fe_2O_3 \text{ 重量\%})] \times 100$  の値（M値）が1～10である。焼成温度が1350°C未満では、コーチェライト相が生成せず、1450°Cを越えるとコーチェライト相が溶融する。コーチェライト化原料として、上記の範囲内で鉄分を導入することにより、酸溶液中に浸漬させた後高温下で使用しても

熱膨張係数を低いまま保つことができる。

【0011】また、上記のタルクは、その化学組成においてM値が3～7であるとさらに好ましい。また、焼成後のコーチェライトハニカムセラミックスは、酸溶液中に浸漬させることによってその流路方向の熱膨張係数を低下させることができるが、本発明の、結晶相の主成分がコーチェライトからなり、その化学成分において  $[Fe_2O_3 \text{ 重量\%} / (MgO \text{ 重量\%} + Fe_2O_3 \text{ 重量\%})] \times 100$  の値が2～10であるコーチェライトハニカムセラミックスは、酸溶液中に浸漬させることによりその重量減少率を0.5～2.0%とする必要である。重量減少率が0.5%未満では熱膨張係数の低下の効果が少なく、2.0%以上では溶出すべき不純物相のみならず結晶相の主成分であるコーチェライト結晶も多く溶出されるためコーチェライトハニカムセラミックスの強度が大きく低下する。

【0012】また、上記の酸溶液としては、塩酸、硫酸、フロ酸、硝酸などいずれでも使用可能であるが、硝酸溶液を使用することが商業的に好ましい。具体的には、コーチェライト焼成体中に鉄分が  $Fe_2O_3$  換算として、 $[Fe_2O_3 \text{ 重量\%} / (MgO \text{ 重量\%} + Fe_2O_3 \text{ 重量\%})] \times 100$  の値（M値）が2未満である場合、酸溶液に浸漬させた後高温下で使用すると酸処理によって低下させた熱膨張係数の熱による戻りが大きく、酸処理による耐熱衝撃性改善効果を維持できない。一方、M値が10を越える場合、コーチェライトハニカムセラミックス自体の軟化温度が低下し、ひいては寸法変化、溶損をもたらすことになる。

【0013】本発明の製造方法としては、コーチェライト中に鉄分を含有させる方法としてコーチェライト化原料のタルクにおいて、その中に鉄分を多く含んでいるような原料、例えば  $Fe_2O_3$  が化学分析値で約0.3重量%以上含まれるタルク原料を使用することとした。これにより、不純物の鉄分の効果としてみられたような熱膨張係数の上昇がなく酸溶液処理後の耐熱性をも向上させることができた。上記タルクは、緑泥石結晶を含有しない原料を選ぶのが好ましい。これは、タルク原料中に緑泥石結晶が多いと鉄分が緑泥石結晶中にも固溶して不純物となり、熱膨張係数を上昇させる傾向があるためである。また、鉄分だけを別途添加する場合には  $FeO$  の形で添加することが酸溶液処理後の耐熱性にとつては望ましい。これは、 $Fe_2O_3$  よりも  $FeO$  の方がコーチェライト結晶中の  $Mg$  と置換しやすく、結晶中に  $Fe$  が入り込みやすいためと考えられる。しかし、鉄分を別途添加すると、酸溶液中に浸漬前の熱膨張係数が上昇し結局のところ耐熱衝撃性の改善効果はあまり大きくなない。

【0014】これらの種々の実験結果からコーチェライト結晶中に固溶した鉄分が酸溶液処理後の耐熱性に好ましい影響を与えていると思われる。従来、コーチェライトハニカムセラミックス中に存在する鉄分は、原料のタ

ルクに不純物として混入している緑泥石結晶に固溶している場合が多かった。本発明では、タルク原料として特に鉄分が緑泥石結晶ではなくタルク結晶中のMgと置換する形で存在しているものを選択した。そのため、不純鉱物として存在している場合と違い、焼成後のコーチェライトハニカムセラミックスの熱膨張係数に悪影響を与えない。

【0015】酸溶液処理によってコーチェライトハニカムセラミックスの熱膨張係数が低下するのは、コーチェライトの結晶間に存在するマイクロクラックが開きそれによって熱膨張が緩和されるためであることが判っている。そして、酸溶液処理後の試料を高温で熱エーシングすると、このマイクロクラックが結晶表面上に析出した非晶質状の物質によって塞がれ熱膨張緩和の効果がなくなってしまう。この非晶質状の物質は主としてコーチェライト焼成体中に含まれる不純物とマグネシアとの反応によるガラス相であると考えられている。本発明者は、特にコーチェライト結晶中に鉄分を固溶させることで不純物としての鉄分を減少させるとともに、コーチェライト焼成体中の鉄分がマグネシアと不純物との反応を抑制し、かつ鉄分と不純物との相が非晶質状の相に含まれ、この相の析出温度が上昇することを見出した。このため、高温においてもマイクロクラックが塞がれないと熱膨張係数が戻らずに維持されると考えられる。

#### 【0016】

【作用および発明の効果】本発明によれば、耐熱衝撃性が高く、しかも高温で長時間使用しても熱膨張係数の変動が極小さいコーチェライトハニカムセラミックスが得られる。

#### 【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例について述べる。

##### (製造方法)

##### コーチェライトハニカムセラミックスの製造

本発明によるコーチェライトハニカムセラミックスは、

素地系 試料 No.	タルク 重量% 粒度 $\mu\text{m}$ (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量%)	カオリン 重量% 粒度 $\mu\text{m}$	アルミナ 重量% 粒度 $\mu\text{m}$	シリカ 重量% 粒度 $\mu\text{m}$	熱膨張係数 $\times 10^{-6} / 40-800^\circ\text{C}$	
					酸處理前	酸處理後
1 2	38.2 % 60.0 $\mu\text{m}$ (0.03 重量%)	22.8 % 8.7 $\mu\text{m}$	28.0 % 8.0 $\mu\text{m}$	10.0 % 100.5 $\mu\text{m}$	1.08	0.19
2 6	38.8 % 50.0 $\mu\text{m}$ (0.03 重量%)	41.7 % 8.5 $\mu\text{m}$	18.5 % 5.5 $\mu\text{m}$	—	0.52	0.11
3 12	40.7 % 22.3 $\mu\text{m}$ (0.03 重量%)	16.0 % 8.8 $\mu\text{m}$	30.8 % 1.8 $\mu\text{m}$	12.5 % 19.8 $\mu\text{m}$	0.17	-0.21

#### 【0022】酸溶液処理

上記のセラミックフィルタを1.5規定、93℃の硝酸溶液（液量は成形体体積の10倍）に浸漬し、重量減少率1±0.2%の範囲において酸溶液処理を行った。

##### (性能評価)

##### 実験条件

例えば以下のようにして製造する。

【0018】まず、コーチェライト理論組成点を中心としたSiO<sub>2</sub> : 42~56重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 30~45重量%、MgO : 12~16重量%の領域となるようにタルク、カオリン、アルミナ、シリカ、および他のコーチェライト化原料を調合し、この混合物にメチルセルロース、界面活性剤等の成形助剤、水、アルコール等の溶媒を加えて混合混練し、押出成形によってハニカム構造体とする。また、必要に応じてグラファイトなどの増孔剤を0~50%加えてもよい。

【0019】このハニカム構造体をコーチェライト化反応が十分進行し得る温度で最高温度1350℃~1450℃の範囲で焼成するが、特に含有鉄分が1200℃付近で遊離する傾向があるため、鉄分がコーチェライト結晶に十分固溶し得るように1000℃~1300℃までの昇温速度を100℃/hr以下にする必要がある。

##### セラミックフィルタの製造

本発明の実施例をさらに具体例を挙げて説明する。

【0020】本発明は、コーチェライト結晶中に鉄分をタルク原料より意図的に添加することで、高温においても酸溶液処理による低熱膨張性が維持され、耐熱衝撃性の高い多孔質セラミックフィルタが得られるというものである。本発明の例証試料として下記表1に示すようなコーチェライト化原料を準備した。これらの素地系を基に種々の鉄分含有タルクを用いて様々な鉄分含有コーチェライトハニカムセラミックスを作製する。また、比較のために鉄分を別途添加する試料も準備した。これらを混練混合し、リブ厚：0.45mm、サイズ：143.8mmφ×152mmLに成形後、焼成する。焼成後、ハニカム体の貫通孔の一方端と他方端とを交互に閉塞するいわゆる千鳥目封じ止めをし、所定のセラミックフィルタを得た。

#### 【0021】

##### 【表1】

上記のセラミックフィルタに対し、大気雰囲気中で1200℃で100時間の熱処理を行い、酸溶液処理による熱膨張係数低下効果の熱的安定性を評価した。

##### 評価方法

各試料について、耐熱衝撃性を評価するファクタとして40℃から800℃までの熱膨張係数を押棒式示差法の

熱膨張計により測定した。また、熱膨張率の熱的安定性の目安として、酸溶液処理前後の熱膨張係数差に対して、1200°C、100時間の熱処理による熱膨張係数の熱的回復割合を、酸溶液処理効果の劣化率（以下単に「劣化率」という）として表した。この劣化率が低いほど酸溶液処理の効果が高温においても維持している、すなわち熱的に安定であることを示すものである。

【0023】また、蛍光X線分析によりコーチェライト組成、および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ の分析を行った。さらに、本発明によるセラミックフィルタへの鉄分導入の効果を明らかにするため、試料全体に含まれる鉄分量（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 重量%）だけでなく、鉄分重量の、鉄分重量とマグネシア重量との和に対する割合（以下単に「M値」という）を用いた。コーチェライト結晶中に鉄が固溶する場合、マグネシアと置換して安定に固溶する傾向があるため、M値により酸溶液処理後の熱膨張率の熱的安定性に及ぼす鉄分導入の効果が評価できる。

【0024】また、各試料を1インチφ×1インチLに加工し、1450°C、10分間の熱処理後の変形度より高温変形度を測定した。気孔率については、水銀圧入法により測定を行った。

#### 評価結果

表2～6に本発明の実施例、および比較例を示す。それぞれの試料の特性もあわせて示している。

【0025】

【表2】

試料番号	使用原料 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 重量%)	焼成体化學分析値(重量%)	M値	気孔率	熱膨張係数( $10^{-5}/\text{K}$ )		1200°Cにおける 熱処理効果の 劣化率(%)	1200°Cにおける 熱処理効果の 劣化率(%)	1200°Cにおける 熱処理効果の 劣化率(%)	1200°Cにおける 熱処理効果の 劣化率(%)	1200°Cにおける 熱処理効果の 劣化率(%)
					酸處理前	酸處理後					
1 A (0.03)	—	13.6 35.2 49.8 0.17 0.10 1.2 4.9 0.74 0.30 0.74 100	—	—	—	—	—	—	—	—	1.07
2 A (0.03)	—	13.6 35.0 50.4 0.13 0.20 0.9 5.3 1.03 0.19 0.93 88.1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.88

(往來実例)

【0026】  
【表3】

(実験結果) 1)

【0027】  
【表4】

試料 No. (Fe,0,重量%)	タルク 別途添加鉱分 (重量%)	焼成体化学分析値 (重量%)				M値	気孔 率 (%)	熱膨張係数 ( $10^{-3}/100-100^{\circ}\text{C}$ )		1200°C 熱処理後 熱膨張係数 (%)	1200°C 熱処理後 劣化率 (%)	1200°C 熱処理後 面積縮短率の 劣化率 (%)	1200°C 熱処理後 面積縮短率の 劣化率 (%)	高温 焼成度 (%)	
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO			熱処理前	熱処理後						
2 A (0.03)	—	13.6	35.0	50.4	0.13	0.20	0.9	5.3	1.0	0.3	0.19	0.93	88.1	—	0.88 焼成
3 B (0.3)	—	13.5	34.8	50.1	0.25	0.09	1.8	5.2	1.10	0.20	0.78	64.4	73.1	0.90 焼成	
4 C (0.9)	—	13.2	34.9	50.0	0.56	0.12	4.1	5.2	1.05	0.26	0.57	39.2	44.5	0.99 焼成	
5 E (1.8)	—	13.0	35.1	50.0	0.95	0.11	6.8	5.4	0.96	0.23	0.40	23.3	26.4	1.16 焼成	

(実験結果) 2)

【0028】  
【表5】

試料 No. (Fe,0,重量%)	タルク 別途添加鉱分 (重量%)	焼成体化学分析値 (重量%)				M値	気孔 率 (%)	熱膨張係数 ( $10^{-3}/100-100^{\circ}\text{C}$ )		1200°C 熱処理後 熱膨張係数 (%)	1200°C 熱処理後 劣化率 (%)	1200°C 熱処理後 面積縮短率の 劣化率 (%)	1200°C 熱処理後 面積縮短率の 劣化率 (%)	高温 焼成度 (%)
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO			熱処理前	熱処理後					
6 A (0.03)	—	14.8	34.5	50.0	0.18	0.18	1.2	4.7	0.52	0.11	0.51	97.6	—	0.92 焼成
7 H (3.5)	—	13.0	35.0	49.9	1.54	0.18	1.0	6.5	0.81	0.35	0.48	28.3	29.0	0.90 焼成
8 B (0.3)	—	14.7	34.8	50.0	0.32	0.19	2.1	4.7	0.56	0.12	0.37	50.6	58.2	0.98 焼成
9 E (1.8)	—	14.3	34.6	49.8	0.80	0.12	5.3	4.9	0.49	0.15	0.29	41.2	42.2	1.08 焼成
10 F (2.3)	—	13.9	34.9	49.8	1.08	0.13	7.1	4.6	0.53	0.09	0.21	27.3	28.0	1.31 焼成
11 G (3.0)	—	12.9	35.3	50.2	1.31	0.11	9.2	5.2	0.77	0.38	0.50	34.1	34.9	2.68 焼成

## (実験例) 3)

【0029】  
【表6】

試料	タルク Nc (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量%)	焼成体化学分析値(重量%)						M値	気孔率 (%)	熱膨張係数(10 <sup>-5</sup> /40-100°C)		1200°C測定 熱処理後 熱処理後	従来例における 耐熱衝撃性の 劣化比(%)	高温 変形度 (%)
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	(%)	酸処理前			1200°C	1200°C測定 熱処理後 熱処理後			
12 A (0.03)	—	14.6	34.8	50.3	0.08	0.07	0.6	4.9	0.17	-0.21	0.14	92.1	—	0.60 本報
13 C (0.8)	—	14.3	34.9	50.1	0.44	0.04	3.0	5.0	0.09	-0.27	-0.08	55.8	57.3	0.60 本報
14 D (1.3)	—	14.2	34.8	49.9	0.61	0.05	4.1	5.0	0.05	-0.32	-0.15	48.4	50.4	0.87 本報
15 F (2.3)	—	14.0	35.2	49.1	1.01	0.03	6.7	5.0	0.13	-0.19	-0.10	27.4	29.8	1.04 本報

(7)

10

20

30

40

試料 No (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量%)	使用原 料 タルク 別途添加鉄分 (重量%)	焼成体化学分析値(重量%)				M値	気孔率 (%)	熱膨張係数(10 <sup>-5</sup> /40-100°C)		1200°C 熱処理後 熱処理後	従来例における 耐熱衝撃性の 劣化比(%)	高温 変形度 (%)		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO			酸処理前	酸処理後					
12 A (0.03)	—	14.6	34.8	50.3	0.08	0.07	0.6	4.9	0.17	-0.21	0.14	92.1	—	0.60
15 A (0.03)	FeO 0.3	14.3	34.6	49.8	0.44	0.12	3.0	5.1	0.24	-0.16	0.14	72.4	78.6	1.82
17 A (0.03)	FeO 1.0	14.2	34.3	49.7	1.30	0.13	8.4	5.2	0.37	0.07	0.24	58.7	61.6	3.99
18 A (0.03)	FeO 1.5	14.1	34.0	49.5	2.02	0.11	12.5	5.1	0.68	0.26	0.45	45.2	49.1	—
19 A (0.03)	FeO 3.0	13.8	33.1	48.8	3.54	0.12	20.5	5.2	0.81	0.33	0.51	37.8	41.0	游離
20 A (0.03)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.5	14.4	34.5	49.9	0.73	0.13	4.8	4.9	0.36	0.01	0.29	80.0	86.9	1.77
21 A (0.03)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.8	14.3	34.2	49.7	1.18	0.11	7.6	5.2	0.49	0.03	0.32	63.1	68.5	2.73
22 A (0.03)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0	14.0	33.8	48.9	2.80	0.13	16.7	5.2	0.73	0.33	0.52	47.5	51.6	游離
23 A (0.03)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.5	13.9	33.1	48.8	3.09	0.18	18.2	5.3	0.77	0.26	0.50	47.1	51.1	游離

(12)

$$M_{\text{HT}} = [Fe_2O_3 / (Fe_2O_3 \text{ 未処理})] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{耐熱衝撃性の劣化比} = ((\text{酸処理後熱膨張率} - \text{酸処理前熱膨張率}) / (\text{酸処理前熱膨張率})) \times 100 \quad (2)$$

【0030】上記表2～6に分けて示したように、使用原料、焼成条件等により様々な熱膨張係数を持つ素地系が得られ、各々の素地系間には結晶形状、気孔率などの要因より酸に対する耐熱性に差があり、酸溶液処理による熱膨張係数の低下量も異なる。よって、素地系ごとに酸溶液処理の熱的安定性を評価する必要がある。

## 従来技術の評価

表2の試料No. 1、および2は、従来技術による公知例である。

【0031】従来は鉄分が熱膨張率を上昇させる不純物

とされ、鉄分が混入しないように作製した素地が耐熱衝撃性を改善する上で好ましいとされていた。しかし、従来の技術では、表2に示すように酸溶液処理により低熱膨張化を図っても、1100°Cという使用環境でも熱膨張係数が酸溶液処理前の値に回復することが確認され、酸溶液処理の効果が持続しない素地であった。

#### 実施例1

上記試料No. 2にタルク原料より鉄分を混入することで、酸溶液処理の熱的安定性を改善できる。鉄分は通常タルク結晶中に安定に固溶することができ、これを鉄源としてコーチェライト結晶中に容易に鉄分を固溶することができる。

【0032】表3に実施例1として、表1における素地系1（試料No. 2）を基にした系の特性を示す。試料No. 2の従来例では、劣化率88%で、かつ耐熱衝撃性が酸溶液処理前の値まで低下することが確認されている。各素地系で劣化率と耐熱衝撃性の低下を検討した結果、従来の劣化率に対して60%以下に熱膨張係数の上昇を抑えれば確実に耐熱衝撃性に対する酸溶液処理の改善効果が保たれることが確認された。よって、表3中には試料No. 2を100%とした場合の耐熱衝撃性の劣化比（以下単に「劣化比」という）として示し、これが60%以下となるものを酸溶液処理の効果が維持するものとした。

【0033】表3の試料No. 3～5に示したように、M値を大きくする、すなわちタルク原料より鉄分を混入することにより劣化率を改善できる。

#### 実施例2

表4には実施例2として、表1における素地系2（試料No. 6）を基にした系の特性を示す。

【0034】この素地系は実施例1に比べて酸溶液処理前の熱膨張係数が低くて酸耐蝕性が強く、酸溶液処理により熱膨張係数が0.4程度しか低下しない素地である。この素地系でも実施例1と同様にM値を大きくすることにより劣化率を改善できる。一方、試料No. 7および11のようにM値をより大きくした場合、劣化率は大きく改善されるが、熱膨張係数の絶対的な値が上昇すると同時に高温における変形度も大きくなり、M値が10以上になると使用環境での上限値とされる温度で一部溶解し始める。そのため、M値は10以下にすることが必

要である。

【0035】また、実施例1と2より劣化比60%を目標にすると、M値が2以上のものが良好な熱的安定性を示している。

#### 実施例3

表5には実施例3として、表1における素地系3（試料No. 12）を基にした系の特性を示す。

【0036】この素地系は非常に低熱膨張で、酸溶液処理によって熱収縮素地となる。この素地系でも実施例1および2と同様にM値を大きくすることにより劣化率を改善できる。また、M値が2以上のもので良好な熱的安定性を示している。以上のように、M値を2～10とすることで、どの素地系においても従来素地に比べて酸溶液処理効果が1200°C以上の高温においても維持でき、良好な熱的安定性を示した。

#### 比較例

表6には、比較例として表1における素地系3（試料No. 12）を基にした系に鉄分を別途添加した素地系の特性を示す。

【0037】表6に示されるように、鉄分を別途添加することによっても鉄分含有コーチェライトセラミックフィルタを作製することができる。しかし、試料No. 16、20、および21を、同様のM値をもち鉄源がタルク原料である試料No. 13、9、および10と比較すると劣化率は高くなっている。一方、この場合もM値が10を超えると高温において形状を保てなくなり使用に堪えない。

【0038】このように、鉄分を別途添加した場合には、M値が2～10で使用可能であり、高温においても酸溶液処理効果を維持する効果は認められるが、その効果は鉄源をタルクとした場合に比べて小さい。以上のように、本発明においては、M値を2～10にすることによりフィルタの使用環境においても酸溶液処理による耐熱衝撃性の改善効果を保つ素地を得ることができが、鉄源としてはタルク中の鉄分を使用するのが好ましい。

【0039】なお、本発明はフィルタに適用した実施例について述べたが、本発明を適用する対象はフィルタに限らず、触媒担体、熱交換媒体などのハニカムセラミックスにも適用できる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成7年3月23日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶相の主成分がコーチェライト相からなり、その化学組成において、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%} / (\text{MgO} \text{重量\%} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{重量\%})] \times 100$ の値が2～10であり、その流路方向の熱膨張係数が40～800°Cで $0.5 \times 10^{-6} / \text{°C}$ 以下であることを特徴とするコーチェライトハニカムセラミックス。

【請求項2】 請求項1記載のコーチェライトハニカムセラミックスの化学組成において、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%}/(\text{MgO重量\%}+\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%})] \times 100$ の値が3~7であることを特徴とするコーチェライトハニカムセラミックス。

【請求項3】 請求項1記載のコーチェライトハニカムセラミックスにおいて、その気孔率が4.5%以上であり、その流路方向の熱膨張係数が $40 \sim 800^\circ\text{C}$ で $0.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とするコーチェライトハニカムセラミックス。

【請求項4】 コーチェライト化原料であるタルク、アルミナ、シリカなどに成形助剤および界面活性剤を加えてバッチとしハニカム形状に押出成形した後、乾燥し、 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ にて焼成した構造体であり、上記タルク中の化学組成は、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%}/(\text{MgO重量\%}+\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%})] \times 100$ の値が2~10であることを特徴とするコーチェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【請求項5】 請求項4記載のタルクの化学組成において、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%}/(\text{MgO重量\%}+\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%})] \times 100$ の値が3~7であることを特徴とするコーチェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【請求項6】 結晶相の主成分がコーチェライト相からなり、その化学成分において、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%}/(\text{MgO重量\%}+\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%})] \times 100$ の値が2~10であるコーチェライトハニカムセラミックスにおいて、その構造体を酸溶液中に

浸漬させることを特徴とするコーチェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【請求項7】 請求項6記載のコーチェライトハニカムセラミックスにおいてその構造体の酸溶液処理後の重量減少率が0.5~2.0%の範囲であることを特徴とするコーチェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【請求項8】 請求項6記載の酸溶液において、硝酸溶液を使用することを特徴とするコーチェライトハニカムセラミックスの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】上記本発明のコーチェライトハニカムセラミックスは、コーチェライト化原料であるタルク、アルミナ、シリカなどに成形助剤および界面活性剤を加えてバッチとしハニカム形状に押出成形した後、乾燥し、 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ にて焼成して製造し、上記タルク中の化学組成は、鉄分を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 換算として、 $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%}/(\text{MgO重量\%}+\text{Fe}_2\text{O}_3\text{重量\%})] \times 100$ の値(M値)が2~10である。焼成温度が $1350^\circ\text{C}$ 未満では、コーチェライト相が生成せず、 $1450^\circ\text{C}$ を越えるとコーチェライト相が溶融する。コーチェライト化原料として、上記の範囲内で鉄分を導入することにより、酸溶液中に浸漬させた後高温下で使用しても熱膨張係数を低いままで保つことができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 21/16	Z A B A			
32/00				
35/04	3 0 1 N			
	P			
C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z			
41/91	B			